

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118428

(P2001-118428A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	N 4 J 0 0 2
			C 5 G 3 0 5
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
77/00		77/00	
101/16		H 0 1 B 3/44	F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-296488

(22) 出願日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

(71) 出願人 300059441

株式会社エムス昭和電工

東京都台東区台東4丁目9番3号

(72) 発明者 中村 純一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭

和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72) 発明者 田村 堅志

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭

和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電線被覆用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 外観が優れ、表面の堅さに優れる電線被覆用組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂100質量部、均一に分散した (B) 親有機物化層状珪酸塩0.5~30質量部を含有する電線被覆用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)熱可塑性樹脂100質量部、均一に分散した(B)親有機物化層状珪酸塩0.5〜30質量部を含有する電線被覆用樹脂組成物。

【請求項2】熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である請求項1に記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項3】熱可塑性樹脂がポリアミド12である請求項1または請求項2に記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項4】熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である請求項1に記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項5】親有機物化層状珪酸塩が、正電荷を少なくとも一つ有するトリアジン系化合物誘導体を層間に取り込んでいるトリアジン化層状珪酸塩である請求項2に記載の電線被覆用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外観、表面の堅さが優れる電線被覆用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】被覆電線は、近年、使用環境が厳しくなり、また、使用される場所によっては蟻、鼠等を原因とした断線や漏電の被害が問題となっている。これらの問題の対策として、表面の堅さを高めた材料を使用することが有効であり、電線被覆用樹脂である塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂にガラス繊維を添加し表面を堅くする等の改良方法がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のガラス繊維を添加した樹脂は、外観が悪くなるばかりか、効果を出すためには多量のガラス繊維が必要となるという問題を有していた。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、外観が優れ、しかも表面の堅さに優れる電線被覆用組成物を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、外観が優れ、しかも表面の堅さに優れる電線被覆用樹脂組成物について鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂に、比較的少量の親有機物化層状珪酸塩を均一に分散させた樹脂により上記問題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は(A)熱可塑性樹脂100質量部、均一に分散した(B)親有機物化層状珪酸塩0.5〜30質量部を含有する電線被覆用樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、電線被覆に使用される樹脂材料であれば特に制限はなく、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

【0007】具体的にポリオレフィン系樹脂としては、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1等のオレフィンの単重合体；1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィンとエチレンまたはプロピレンとの共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン、プロピレン等のオレフィンと無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体；エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等エチレンとの不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体等のエチレン系三元共重合体等が挙げられる。

【0008】上記不飽和ジカルボン酸無水物の共重合割合としては通常0.5〜5質量%であり、好ましくは1.0〜4質量%である。また、上記不飽和カルボン酸エステルの共重合割合は多くとも20質量%、好ましくは15質量%以下である。

【0009】さらに、上記ポリオレフィン系樹脂に前記不飽和ジカルボン酸無水物をグラフト重合して得られるものも好適に使用される。不飽和ジカルボン酸無水物のグラフト量は0.01〜5質量%、好ましくは0.05〜4質量%である。グラフト方法は公知の方法、例えば、有機過酸化物の存在下でポリオレフィン系樹脂と不飽和ジカルボン酸無水物とを押出機により熔融混練する方法、溶液中で反応させる方法等を用いることができる。

【0010】ポリアミド樹脂は、一般に酸アミド結合(-CONH-)を繰り返し単位に持つ高分子化合物であり、特に限定されるものではないが、代表例としては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等のラクタムまたは ω -アミノ酸からのポリアミド類、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド46等のジカルボン酸とジアミンからのポリアミド類、ポリアミド6-66、ポリアミド6-610等の共重合ポリアミド類、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6T/6I、ポリアミドMXD6等のテレフタル酸(T)、イソフタル酸(I)等の芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、または、m-キシリレンジアミン(MXD)等の芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から選られる半芳香族ポリアミド類等が挙げられる。これらのうちラクタムまたは ω -アミノ酸からのポリアミド類が好ましく、押出成形性に優れるという点でポリアミド12がより好ましい。

【0011】ポリ塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルを単重合または塩化ビニルと塩化ビニルと共重合し得る他種のモノマーの共重合である。他種のモノマーの代表例としては、塩化ビニリデン、エチレン、酢酸ビニル、ア

クリロニトリル、(メタ)アクリル酸または無水マレイン酸あるいはそれらのエステルが挙げられる。

【0012】これらの熱可塑性樹脂は単独でも、2種類以上を併用してもよい。これらの熱可塑性樹脂の中でも、好ましくはポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂が用いられる。

【0013】本発明で用いられる均一に分散した親有機物化層状珪酸塩は、無機成分の層状珪酸塩を親有機物化し、薄片化したものである。

【0014】層状珪酸塩は、化学組成・結晶構造など変化に富んでおり、分類・命名には確立されたものがない。ここで言う層状珪酸塩の特徴は層状結晶であって鉱物学上はフィロシリケートに属する。特に二枚の四面体層と一枚の八面体層からなる2:1型フィロシリケートと一枚の四面体層と一枚の八面体層からなる1:1型フィロシリケートがあり、2:1型フィロシリケートの代表的な鉱物としてはスメクタイト、バーミキュライト、マイカ、クロライト類があり、1:1型フィロシリケートにはカオリン、サーペンティン等がある。スメクタイト群には、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、モンモリロナイト、バイダライト、ノントロナイト、ステブンスサイト等があり、バーミキュライト群には、トリオクタヘドラルバーミキュライト、ジオクタヘドラルバーミキュライト等があり、マイカ群には、フロゴパイト、バイオタイト、レピドライト、マスコパイト、パラゴナイト、クロライト、マーガライト、テニオライト、テトラシリシクマイカ等の組成物が挙げられる。これらのフィロシリケートは天然から産出されるもの、または、水熱法、溶融法、固相法等による合成品であってもよい。

【0015】層状珪酸塩を親有機物化するための化合物としては、有機カチオン、ルイス塩基等の塩基性を有する正電荷有機化合物であれば、特にその種類としては、限定されないが、例えば、第一アミン、第二アミン、第三アミン等のアミン化合物、アミノ酸誘導体、窒素含有複素環化合物、ホスフィン化合物等が挙げられる。さらに、これらの化合物とルイス酸との酸・塩基反応物、第四級アンモニウム塩、およびホスホニウム塩等も好適に使用できる。

【0016】具体的には、オクチルアミン、ラウリルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アリルアミン、ベンジルアミン、アニリン等の第一アミン類、ジラウリルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジステアリルアミン、N-メチルアニリン等の第二アミン類、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、N, N-ジメチルアニリン等の第

三アミン類、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、ジヘキシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、テトラデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ドコセニルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリエチルアンモニウムイオン、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、メチルジエタノールラウリルアンモニウムイオン、メチルジプロパノールラウリルアンモニウムイオン、ジメチルモノエタノールラウリルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムイオン等の第四級アンモニウムイオンを生成する第四級アンモニウム塩類、ロイシン、システイン、フェニルアラニン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、6-アミノヘキシルカルボン酸、12-アミノラウリルカルボン酸、N, N-ジメチル-6-アミノヘキシルカルボン酸、N, N-ジメチル-10-アミノデシルカルボン酸、N, N-ジメチル-12-アミノラウリルカルボン酸等のアミノ酸誘導体、ピリジン、ピリミジン、ピロール、イミダゾール、プロリン、γ-ラクタム、ヒスチジン、トリプトファン、メラミン、イソシアヌル酸、メラミンシアヌレート等の窒素含有複素環化合物類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物が挙げられる。これらの正電荷有機化合物は、1種単独または2種以上組み合わせる用いることができる。これらのうち好ましくは窒素含有複素環化合物が用いられ、より好ましくはメラミン、イソシアヌル酸、メラミンシアヌレート等のトリアジン環を有するトリアジン系化合物である。

【0017】ルイス酸は、電子対受容体であり、例えば塩酸や硫化水素等の水素酸、硫酸、硝酸、酢酸や燐酸等のオキシ酸、エチルキサンテン酸等のチオ酸、ハロゲン化アルキル、酸ハロゲン化物等が例示される。

【0018】より詳細に、トリアジン系化合物とは、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物をいい、好ましくは1, 3, 5-トリアジン系化合物であって、具体的には、メラミン、N-エチレンメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン等のメラミン類、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリス(n-プロピル)イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等のシアヌル酸類、メラミン類とシアヌル酸類との等モル反応物からなるシアヌル酸メラミン類等が挙げられる。シアヌル酸メラミン類化

合物は、例えばメラミンの水溶液とシアヌル酸の水溶液を混合し、約90～100℃の温度で攪拌反応させることができる。

【0019】本発明に用いられる正電荷を少なくとも一つ有するトリアジン系化合物誘導体とは、トリアジン系化合物とルイス酸の反応物であり、これを得る方法としては、塩基であるトリアジン系化合物を水またはアルコールに溶解させた後、ルイス酸を加え攪拌し、酸・塩基反応させる方法により得ることができる。ルイス酸の添加量としては、トリアジン系化合物1モルに対して、通常0.01～3モルであり、0.1～2モルがより好ましい。生成したトリアジン系化合物誘導体は、このまま溶液の状態でも使用できるが、取り出して使用しても構わない。また、市販品をそのまま、または水等の溶媒に溶解させて使用することもできる。

【0020】層状珪酸塩とトリアジン系化合物誘導体を混合し、本発明のトリアジン化層状珪酸塩を得る方法については特に制限はない。例えば、層状珪酸塩とトリアジン系化合物誘導体の双方に親和性のある媒体を介して接触させる方法、媒体を使用しないで直接混合接触させる方法等が挙げられる。媒体を介して接触させる方法では、それぞれを溶媒に分散させて均一化させた後、攪拌しながら混合し、溶媒を除去して得る方法が例示される。直接混合させる方法では、双方を同時にボールミルや乳鉢などに入れ共粉砕することにより得る方法が挙げられる。

【0021】親有機物化層状珪酸塩中の正電荷有機化合物量は、層状珪酸塩の有する陽イオン交換容量（以下CECという。）に対して、0.1～10当量、好ましくは0.3～10当量、より好ましくは0.5～2.0当量の範囲である。正電荷有機化合物の添加量が0.1当量未満になると層間化合物の樹脂組成物への分散が低下し、十分な表面の堅さを発現することができない。10当量以上になると正電荷有機化合物が無機成分に対して過剰になり、樹脂組成物の力学的強度や成形性を阻害する恐れがあり、好ましくない。

【0022】層状珪酸塩のCECは、層状珪酸塩の種類、産地、組成によってそれぞれ異なるので、予め測定しておく必要がある。CECの測定としては、例えば、カラム浸透法（参照：「粘土ハンドブック」第二版 日本粘土学会編、第576～577項、技法堂出版）や、メチレンブルー吸着法（日本ベントナイト工業会標準試験法、JBAS-107-91）等がある。

【0023】本発明の電線被覆用樹脂組成物の均一に分散した親有機物化層状珪酸塩の添加量は熱可塑性樹脂100質量部に対して0.5～30質量部、好ましくは0.5～25質量部、より好ましくは1～20質量部の範囲である。添加量が0.1質量部未満では表面堅さの改良が不十分であり、30質量部を超えると成形加工性が損なわれるので好ましくない。

【0024】本発明の層状珪酸塩は親有機物化されており、層状珪酸塩に正電荷有機化合物を接触させる製造工程で、該正電荷有機化合物の少なくとも一部が層状珪酸塩の層間に挿入し珪酸塩シートとイオン結合した層間化合物を形成している。挿入していることの確認は本発明の親有機物化層状珪酸塩を粉末X線回折（XRD）および熱重量測定（TG/DTA）することによって推定できる。

【0025】本発明の親有機物化層状珪酸塩を熱可塑性樹脂に添加する方法としては、熔融混練装置内で熱可塑性樹脂と親有機物化層状珪酸塩を熔融混練する等の方法がある。熔融混練装置の具体例としては、コンティニューアスミキサー、バンバリーミキサー、ロール、単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機等が挙げられる。

【0026】さらに、本発明の樹脂組成物には、当業界で慣用の添加剤、例えば抗酸化剤、難燃剤、滑剤、着色剤等を本発明の効果を損ねない範囲で添加してもよい。

【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0028】ポリアミド樹脂として、相対粘度（98%硫酸中の1質量%ポリマー溶液を温度25℃で測定した。）が2.7であるポリアミド66（以下「PA-1」という）および相対粘度が2.3であるポリアミド12（以下「PA-2」という）を用いた。

【0029】ポリオレフィン系樹脂としては、MFR=1g/10分（JIS K7210）のポリプロピレンに、無水マレイン酸を0.2質量%グラフトしたポリプロピレン（以下「PO-1」という）を用いた。物性の測定法は次のとおりである。

（1）表面の堅さ

鉛筆硬度を用いた。

（2）外観

目視観察を行った。

【0030】親有機物化層状珪酸塩は下記の方法で調製した。

SC-1：合成ナトリウム四珪素雲母（イオン交換容量；107meq/100g コープケミカル（株）製「ソマシフME-100」）200gを蒸留水400mL中に混合し、十分に膨潤させた。この分散液を60℃に加熱し60℃のメラミン塩酸塩水溶液を層状珪酸塩のイオン交換容量に対して1.0当量添加して、十分に攪拌し、イオン交換反応を行った。この懸濁液を濾過して、洗浄、濾過を繰り返して、乾燥、粉碎してトリアジン化層状珪酸塩を得た。得られたトリアジン化層状珪酸塩の底面間隔は1.3nm、メラミン誘導体含有量は10質量%であった。

SC-2：SC-1の製造に於いて、メラミン塩酸塩の代わりに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライ

ドを使用した。

【0031】実施例1～5、比較例1～4

表1に示した配合で各成分をブレンドし、二軸押出機にて270℃で熔融混練しペレットを作成した。得られた

各ペレットを射出成形機を用いて平板（大きさ；100×100×2mm）を成形した。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	熱可塑性樹脂		充填物		鉛筆硬度	外観
	種類	質量部	種類	質量部		
実施例1	PA-1	100	SC-1	3	F	○
実施例2	PA-1	100	SC-1	7	H	○
実施例3	PA-1	100	SC-1	15	2H	○
実施例4	PA-2	100	SC-1	7	HB	○
実施例5	PO-1	100	SC-2	7	2B～B	○
比較例1	PA-1	100	—	—	HB	○
比較例2	PA-1	100	ガラス繊維	15	H	×
比較例3	PA-2	100	—	—	2B	○
比較例4	PO-1	100	—	—	3B	○

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、外観が優れ、しである。
かも表面の堅さに優れるので電線被覆用材料として有用

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01B 3/44

識別記号

FI
C08L 101/00

テーム(参考)

(72)発明者 井上 浩文
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭
和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB041 BB081 BB091
BB121 BB141 BB161 BB211
BD041 BD051 CL011 CL031
CL051 DJ006 EU187 FB086
GQ01
5G305 AA02 AA14 AB40 BA15 BA24
CA01 CA20 CB15 CC12 CD01